

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

# 公開実用平成 1- 77946

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 実用新案出願公開

⑫ 公開実用新案公報 (U) 平 1-77946

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成 1 年 (1989) 5 月 25 日

G 01 N 27/58

B-7363-2G

審査請求 未請求 (全 頁)

⑮ 考案の名称 酸素センサ素子

⑯ 実 願 昭 62-173279

⑰ 出 願 昭 62 (1987) 11 月 13 日

⑱ 考 案 者 市 川 聡 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社  
内

⑱ 考 案 者 金 子 浩 昭 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社  
内

⑱ 考 案 者 根 本 好 一 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社  
内

⑱ 考 案 者 任 田 正 之 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社  
内

⑱ 考 案 者 金 坂 浩 行 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社  
内

⑲ 出 願 人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

## 明 細 書

### 1. 考案の名称

酸素センサ素子

### 2. 実用新案登録請求の範囲

(1) 一端封止の管状のイオン電導性固体電解質の内面に第1電極を付着させ、外側面に第2電極を付着させてなる車両排出ガス中の酸素濃度を検出する酸素センサ素子において、前記第1電極上に耐熱性酸化物を主成分とする保ゴ膜を形成することを特徴とする酸素センサ素子。

### 3. 考案の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

この考案は、車両のエンジンから排出される排気ガス中の残存 $O_2$ 濃度を検出するために必要な酸素センサ素子に関する。

#### 〔従来の技術〕

従来の酸素センサ素子としては、例えば第8図に示すようなものがある。イットリウム安定化ジルコニアなどの酸素イオン導伝性固体電解質1の（以後、固体電解質と称する）一端を閉じた管状に

成形され管の内側に基準極として使用される空気が導入され管の外側には被測定排出ガスが流れる構造となつている。管状固体電解質 1 の内周面には白金などからなる外孔質の第 1 電極 2 (以後、内側電極という) が被着されている。固体電解質の外周面にも同様に白金などからなる第 2 電極 (以後、外側電極) 3 が被着されている。なお、電極 2、3 は固体電解質、ガス (空気又は排出ガス) との間に起電力を発生させる部分と、この起電力をセンサの外部に取り出す部分とを含んでいるがこれらの部分は図面上区別していない。

〔考案が解決しようとする問題点〕

しかしながら、このような従来の酸素センサ素子にあつては、内側の基準極として大気極を用い、電極が直接大気と接触する構造となつていたため、内側において、可燃性物質 (ゴムラバー リード取り出し線の被膜材の破片等) がセンサの温度が異常に高温になつた場合に燃え内側の酸素分圧を低下させたり、燃えカスや被着性物質が内側電極に付着し基準極側のみかけの酸素分圧を低下させ

センサ出力が全体にマイナスとなつてしまい燃料と空気の混合比が検出できなくなるという問題点があつた。

〔問題点を解決する手段〕

この考案は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、内側電極上に例えば  $\text{SiO}_2$  等の耐熱性酸化物を主成分とする保ゴ膜を形成し、内側電極と空気をしやへいすることにより、内側の酸素分圧の変化や見かけ上の変化を生じさせなくし耐熱性酸化物としては  $\text{SiO}_2$  が、その高温安定性（軟化点  $1500^\circ\text{C}$ ）化学的安定性（耐薬品性）から好ましい。

〔作用〕

内側電極上に例えば  $\text{SiO}_2$  等の耐熱性酸化物を主成分とする保護膜を形成すると、酸素の拡散係数が小さいため内側電極上での見かけの酸素分圧が、管状センサ素子の管内部の酸素分圧に比して小さくなつており、そのため管内部の酸素分圧の変動に対しても、かなり鈍感になつていると考えられる。

尚、 $\text{SiO}_2$ をガラス状の保護膜とした場合、 $\text{SiO}_2$ ガラスの原子配列が網目構造をしているため、この網目を通つて酸素がわずかに透過する。したがつて、 $\text{SiO}_2$ ガラス膜はその特性上大気中の酸素濃度の急激な変化を内部電極に伝える際に、緩和する働きをする。したがつて、この膜は、異物による内側電極の損傷を防ぐと共に、異物の燃焼による急変な酸素濃度の減少が生じて、内側電極近傍の酸素濃度に影響を与えない。

さらに、酸素拡散能により、正常時には内側電極近傍の酸素濃度を大気中の酸素濃度に維持する作用をする。

比較の為に従来の酸素センサと共に可燃性物質を管の内側で、燃やしながらセンサの起電力を測定すると、従来タイプだと出力が全体的に400mV低下してしまうが、本考案のセンサでは、出力の低下はほとんどみられなかつた。これより何らかの理由で、内側の大気基準極の酸素分圧が変動しても安定した出力を得ることができる。また、何か被毒物質が内側電極を被毒し、電極の解媒反応、

電極反応の活性を低下させるということも  $\text{SiO}_2$  を主成分とするガラス膜が、保護層として機能するので、これについても耐久性、出力の安定性が向上する。

〔実施例〕

以下、この考案を図面に基づいて説明する。

第1図は、この考案の一実施例を示す図である。第1図の如きジルコニア系酸素センサ素子に本考案を適用した。用いた  $\text{SiO}_2$  主成分とするガラスは組成が  $12.8 \text{ CaO} - 15.5 \text{ Na}_2\text{O} - 71.5 \text{ SiO}_2$  である。この粉末を水に溶いたペーストを内側電極2上に塗布し、 $800^\circ\text{C}$  で熱処理し、内側電極上に均一に厚さ  $100 \sim 200 \mu\text{m}$  の層を形成させた。酸素センサは燃料と空気の比が理論空燃比となる点  $\lambda = 1$  の近傍で起電力の変化を示し、それより燃料の多い領域での出力は  $-800 \text{ mV}$ 、空気の方が多い領域では  $-50 \text{ mV}$  の出力を示した。基準極として大気を用いる酸素センサでは  $\lambda < 1$  においておよそ  $900 \text{ mV}$ 、 $\lambda > 1$  において  $50 \text{ mV}$  以下の出力を示すので、本考案の酸素センサの出力を、 $+100 \text{ mV}$  のバイアス

をかけることにより出力幅を 0 ~ 1 V に変換して用いると、従来品との互換性が有る。バイアス電圧は用いたガラスにより変化する。

本考案の外側電極には、さらに第 2 図に示すような触媒層あるいはさらに保護層を設けても良い。

まず構成を説明すると、閉塞端部を有する酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) を主成分とするセラミック管 11 の内外表面にそれぞれ白金電極 12, 13 を設け、外表面側の白金電極 13 上にマグネシウムスピネル等の金属酸化物を溶射して保護層 14 を形成し、その上に白金を含浸したアルミナを塗布し、焼成することにより、触媒層 15 を形成する。

そして、本例では、前記触媒層 15 を、比表面積の大きい耐熱性セラミックス材として、La, Ca, Ba, Y を添加した  $\gamma$ -アルミナや  $\delta$ -アルミナを用いている。

例えば、本実施例では比表面積  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の  $\gamma$ -アルミナ粉末に、ランタンの水溶性の塩を含浸させランタンとして 1 ~ 5 wt%, 500 ~ 700



℃にて焼成し、これに10～40%のアルミナゾルを加えてペースト状にし、塩化白金酸を加えたもの（白金として0.2～2.0wt%）を20～200 $\mu$ の厚さで保護層14上に塗布し500～700℃で焼成し触媒層15を形成する。

次に作用を説明する。

排気による熱の影響により、触媒層15の比表面積は減少し、触媒機能が低下する。一方Zrを添加した $\gamma$ -アルミナは、熱による比表面積の減少が少なく、触媒機能が充分にあり、反応速度が低下することはない。従つて、酸素センサの耐久性を向上させることができる。

第3図は、触媒層15の耐熱性セラミックスの種類の違いによる $\lambda$ （空気過剰率）のリッチ側への偏りとの実験データを示し、第1表は、 $\gamma$ -アルミナや $\delta$ -アルミナに添加した元素の種類と比表面積の変化との関係の実験データを示すもので、これら、第3図と第1表からも明らかなように触媒層15の耐熱性セラミックス材として高温での比表面積が50 $m^2/g$ 以上の $\gamma$ -アルミナや $\delta$ -

アルミナを使用すると、効果が大であることがわかる。

第4図には、他の例（第2例）を示す。この例は、触媒層14にZrを添加した $\gamma$ -アルミナや $\delta$ -アルミナを用い、さらに保護層の上部に熱拡散層16を耐熱性セラミックスで形成したものである。

この場合は、例えば比表面積  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の $\gamma$ -アルミナ粉末にランタンの水溶性の塩の水溶液を含浸し（ランタンとして1～5 wt%）、500～700℃にて焼成し、これに10～40%のアルミナゾルを加えてペースト状にし、塩化白金酸を加えたもの（白金として0.2～2.0 wt%）を20～200  $\mu$ より好ましくは、20～100  $\mu$ の厚さで保護層14上に塗布し500～700℃で焼成し、さらにその上に、塩化白金酸を加えない残りのペーストを200～400  $\mu$ の厚さで塗布し、500～700℃で焼成することにより、熱拡散層16を形成する。

かかる例によれば、前記例の効果に加えて、熱

拡散層 16 で排気による熱が拡散し、触媒層 15 への熱の影響が減少し、一層酸素センサの耐久性を向上させることができる。

以上説明してきたように、この触媒層の耐熱性セラミックス材として、La、Zr、Ca、Ba、Nd、Y を添加した、高温での比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である  $\gamma$ -アルミナや  $\delta$ -アルミナとしたため、反応速度を低下させることなく触媒層の熱劣化を抑制し、燃費、出力、排気エミッション特性を改善できることは勿論、酸素センサの耐久性を一層向上させることができるという効果が得られる。

第 1 表

試 料	BET 比表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	
	Fresh	1100 °C × 4 時間 熱 耐 久 後
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のみ	196	11
La 3% 添加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196	77
Ca 3% 添加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196	70
Ba 3% 添加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196	91
Y 3% 添加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196	67

本考案の外側電極には、さらに第 5 図に示すような 2 層の触媒層（第 3 例）を設けても良い。

まず構成を説明すると、閉塞端部を有する酸化ジルコニア（ $ZrO_2$ ）を主成分とするセラミックス管 21 の内外表面に、それぞれ白金電極 22、23 を設け、外表面側の白金電極（外側電極）23 上に、マグネシウムスピネル等の金属酸化物を溶射して、保護層 14 を形成し、その上に白金を含浸した基材を塗布し、焼成することにより、触媒層 A 25 を形成し、さらにその上に触媒成分を含浸した基材を塗布し、焼成することにより、触媒層 B 26 を形成している。

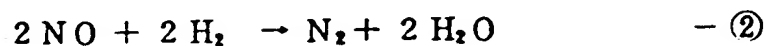
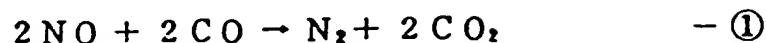
この例では、前記触媒層 A 25、触媒層 B 26 のうち少なくとも一方を、比表面積の大きい耐熱性セラミックス材として、La、Zr、Ca、Ba、Nd、Y を添加した  $\gamma$ -アルミナと  $\delta$ -アルミナを用い触媒層 B 16 の触媒成分として、ロジウムを含浸している。

例えば、本実施例では、比表面積  $150\text{ m}^2/\text{g}$  以上の  $\gamma$ -アルミナ粉末に、硝酸ランタンを含浸さ

せ（ランタンとして1～5 wt%）、500～700℃にて焼成し、これに10～40%のアルミナゾルを加えてペースト状にし、塩化ロジウムを加えたもの（ロジウムとして、0.05～1.0 wt%）を20～200 μの厚さ、より好ましくは、20～100 μの厚さで、触媒層A 2 5上に塗布し、500～700℃で焼成し、触媒層B 2 6を形成する。

この例の場合、排気による熱の影響により、触媒層A 2 5および触媒層B 2 6の比表面積は減少し、触媒機能が低下する。一方触媒層に $\gamma$ -アルミナあるいは、 $\delta$ -アルミナを用いることは既知であるがLaを添加した $\gamma$ -アルミナは、熱による比表面積の低下が少なく、触媒機能が充分にあり、反応速度が低下することはない。また、触媒層A 2 5では、触媒層B 2 6により、排気による熱は拡散され、熱の影響は減少しており、熱による劣化は生じにくい。従つて、触媒層B 2 6にLaを添加した $\gamma$ -アルミナを用いることにより、酸素センサの耐久性を向上させることができる。さらに、触媒層B 2 6の触媒成分として、ロジウムを添加

することにより、Rh担持層で



続いて、Pt担持層で



の反応が行なわれる。ここで、Pt、Rhが同一担持層にあると、Ptにより、③の反応が行なわれ、CO量が減少し、①の反応が進みにくくなり、NOの除去が充分に行なわれず、NO<sub>x</sub>の存在による制御空燃比のリーン側へのずれが、Rh、Ptを別々に担持した場合に比較して、大きくなる。

第6図は、触媒層B26の耐熱性セラミックスの種類の違いによるλ（空気過剰率）のリッチ側への偏りとの実験データを示し、第2表には、基材の種類と比表面積の変化との関係を示し、第7図には、NO<sub>x</sub>量の違いによるλ（空気過剰率）のリーン側への偏りとの実験データを示してある。第6図、第7図、第2表からも明らかなように触媒層B26の耐熱性セラミックスとして、高温での比表面積が50 m<sup>2</sup>/g以上のγ-アルミナやδ

- アルミナを使用し、触媒層 B 1 6 の触媒成分として、ロジウムを使用すると、効果が大であることがわかる。

第 2 表

触媒層 試 料	BET 比表面積 [ $m^2/g$ ]	
	新 品	1100 °C × 4 時間 熱耐久試験後
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のみ	1 9 6	1 1
La 3 % 添加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 9 6	7 7
Zr 3 % 添加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 9 6	5 2
Ca 3 % 添加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 9 6	7 0
Ba 3 % 添加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 9 6	9 1
Nd 3 % 添加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 9 6	7 7
Y 3 % 添加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 9 6	6 7
TiO <sub>2</sub>	6	5

さらに、他の例を示す。この例は、触媒層 A 25 に Zr を添加した  $\gamma$  - アルミナや  $\delta$  - アルミナを用い、さらに触媒層 B 2 6 に La を添加した  $\gamma$  - アルミナや  $\delta$  - アルミナを用いている。

この場合は、例えば比表面積  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の  $\gamma$ -アルミナ粉末に硝酸ジルコニアを含浸し、（ジルコニアとして  $1 \sim 5 \text{ wt}\%$ ）、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$  にて焼成し、これに  $10 \sim 40 \%$  のアルミナゾルを加えてペースト状にし、塩化白金酸を加えたもの（白金として  $0.2 \sim 2.0 \text{ wt}\%$ ）を  $20 \sim 200 \mu$ 、より好ましくは、 $20 \sim 100 \mu$  の厚さで保護層 14 上に塗布し、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$  で焼成し、さらにその上に、比表面積  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の  $\gamma$ -アルミナ粉末に硝酸ランタンを含浸し、（ランタンとして  $1 \sim 5 \text{ wt}\%$ ）、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$  にて焼成し、これに  $10 \sim 40 \%$  のアルミナゾルを加えてペースト状に、塩化ロジウムを加えたもの（ロジウムとして、 $0.05 \sim 1.0 \text{ wt}\%$ ）を  $20 \sim 200 \mu$ 、より好ましくは  $20 \sim 100 \mu$  の厚さで塗布し、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$  で焼成することにより、触媒層 B 26 を形成する。

かかる例によれば、前記の例の効果に加えて、触媒層 A 25 での熱による、耐熱性セラミックスの比表面積の低下が抑えられ、一層酸素センサの耐久性を向上させることができる。



以上説明してきたように、外側電極を2層構造を持つ触媒層のうちの少なくとも一方の、耐熱性セラミックス材として、La、Zr、Ca、Nd、Yを添加した、高温での比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である $\gamma$ -アルミナや $\delta$ -アルミナを用い、触媒層Aの触媒成分を白金、触媒層Bの触媒成分をロジウムとしたため、酸素センサの耐久性が向上し、2層構造にすることにより、 $\text{NO}_x$ の量のよらず、安定に空燃比の制御ができるという効果が得られる。

尚、触媒層に関する第3図、第5図、第6図および第7図のデータは、内側電極表面の保護層の有無にかかわらず同じ結果が得られる。

#### 〔効果〕

以上説明してきたように、本考案においては内側電極表面に耐熱性酸化物の保護層を設けたので、酸素センサ内部の大気中の酸素濃度が急変する場合でも正常に出力できると共に、内部電極の耐久性が増すという効果が有る。

#### 4. 図面の簡単な説明

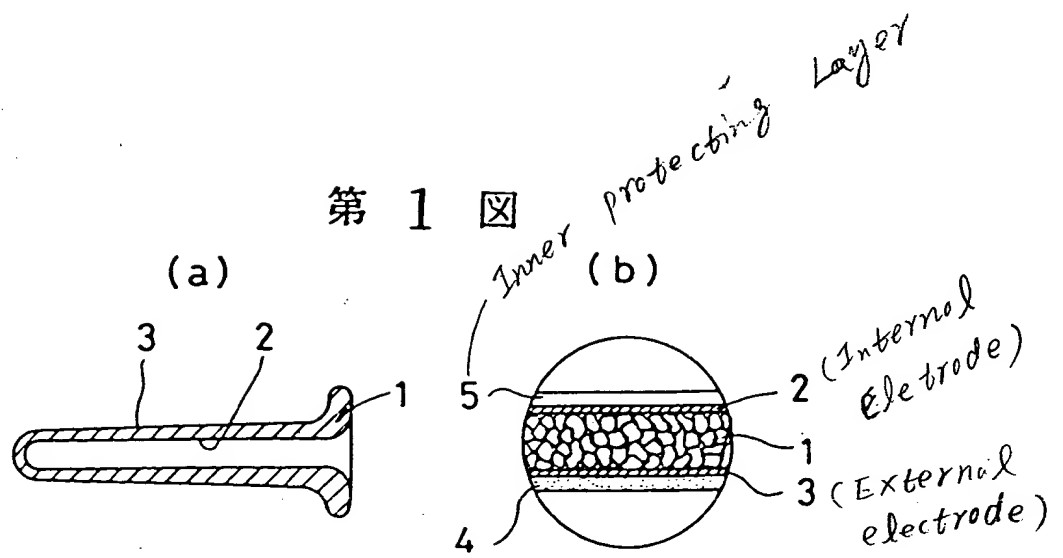
第1図(a)、本考案の酸素センサ素子の断面図、

## 公開実用平成 1— 77946

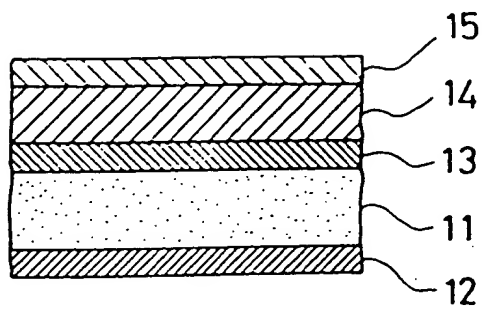
第 1 図(b)は第 1 図(a)の部分拡大図、第 2 図は実施例の外側電極の第一例の触媒層を示す断面図、第 3 図は本考案の外側電極に第一例触媒層を用いた場合の、耐久試験時間と酸素センサ出力  $\lambda$  の変化量の関係を示すグラフ、第 4 図は外側電極上の第 2 例触媒層を示す断面図、第 5 図は外側電極の第 3 例触媒層を示す断面図、第 6 図は第 3 例触媒を用いた場合の耐久性能を示す図、第 7 図は同じく  $\text{NO}_x$  量と酸素センサ出力のリーク側への  $\lambda$  変化量の関係を示すグラフ、第 8 図は従来の酸素センサ素子の断面拡大図である。

1 . 1 1 . 2 1 … 固体電解質、2 . 1 2 . 2 2  
… 内側電極、3 . 1 3 . 2 3 … 外側電極、5 … 保護層、1 5 . 2 5 . 2 6 … 触媒層。

実用新案登録出願人 日産自動車株式会社



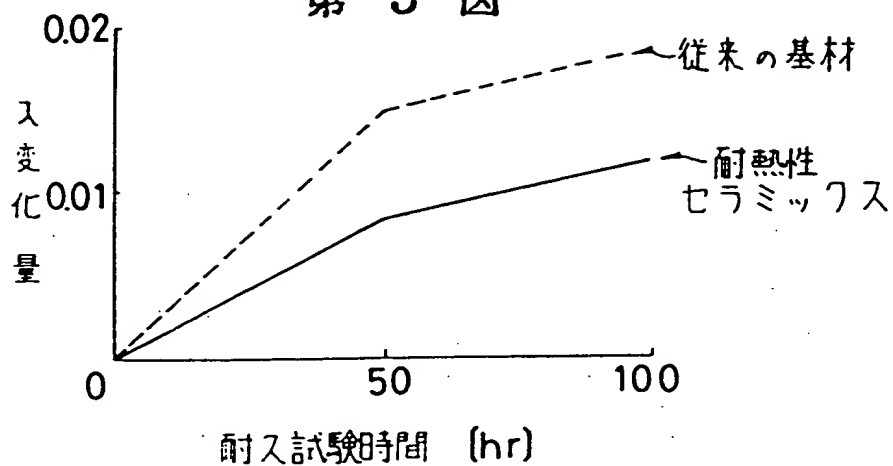
第 2 図



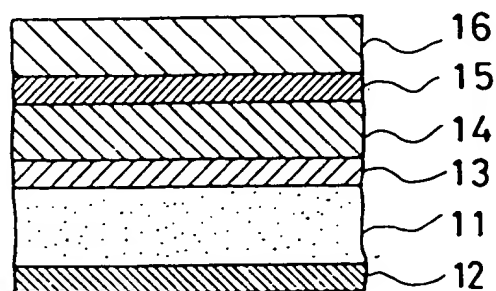
567

実開 1-77946

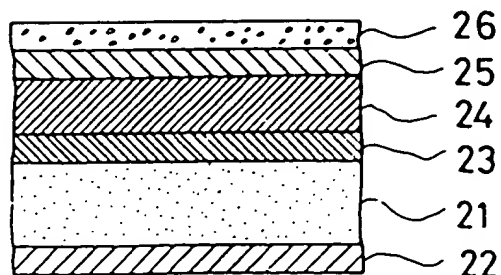
第 3 図

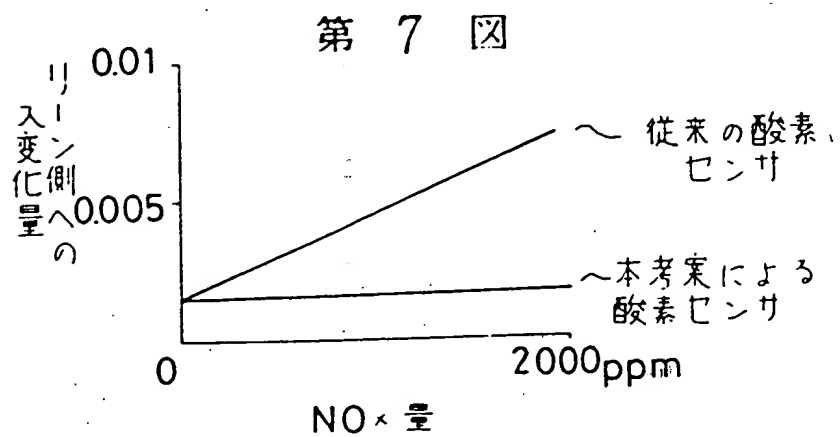
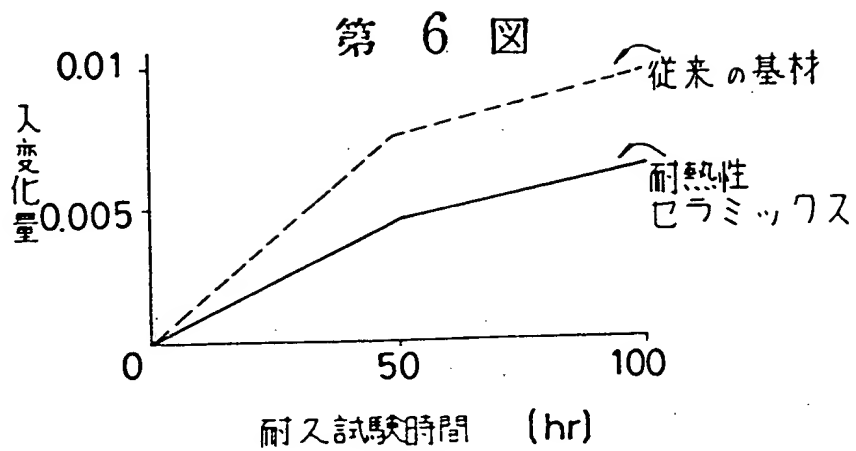


第 4 図



第 5 図





第 8 図

